

## 明 細 書

内燃機関の排ガス浄化装置、排ガス浄  
化方法、及び内燃機関用 S 分捕捉材

## 技術分野

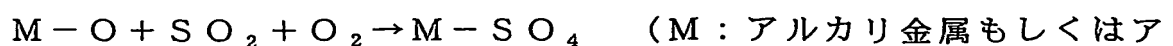
本発明は、理論空燃比よりも燃料が希薄なリーンバーン状態で運転される内燃機関の排ガス浄化装置と排ガス浄化方法に関する。

## 背景技術

近年、空燃比を燃料希薄とするリーンバーンエンジンが注目されている。ここで空燃比とはガス中の空気と燃料の比を表す。

理論空燃比（ストイキ）用エンジンの排ガス浄化に従来使用されてきた三元触媒では  $\text{NO}_x$  を浄化するのが難しい。この為、リーンバーンエンジン用の排ガス浄化触媒が検討されている。その一つに特開平 11-319564 号公報（特許文献 1）に記載された触媒がある。該公報には、多孔質担体に、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属の中から選ばれた少なくとも 1 種の  $\text{NO}_x$  吸蔵元素の酸化物と触媒貴金属とを担持してなる  $\text{NO}_x$  浄化触媒が記載されている。上記公報によれば、該公報に示された触媒を用いることにより、空燃比がリーン時においても  $\text{NO}_x$  を効率良く浄化できるとしている。

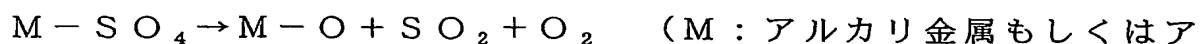
しかしながらリーンバーンエンジンの排ガス中にはガソリンに含まれる S 分に起因した  $\text{SO}_x$  が含有されており、この  $\text{SO}_x$  が上記  $\text{NO}_x$  捕捉触媒中の成分と反応して触媒中に付着し、活性を低下させることが知られている。



ルカリ土類金属)

… (1)

S分によって触媒活性の低下が起こった場合には、触媒を高温かつリッチ或いはストイキ空燃比のガスに晒すことにより (2) 式に示すような反応を生じさせることで触媒に付着したS分を $SO_x$ として脱離除去することで触媒の活性を再生させることが試みられている (S パージ)。



ルカリ土類金属)

… (2)

上記の再生によるS パージの他、排ガス中にS分が存在しても $NO_x$ 捕捉触媒の活性を維持する技術の一つとして特開平8-192051号公報(特許文献2)にはTiとZrの複合酸化物からなる担体を用いて、 $SO_x$ の吸収量を抑制する方法が提案されている。

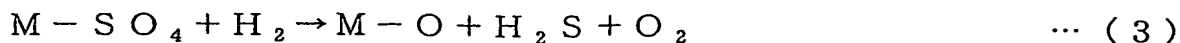
また、特開平11-169708号公報(特許文献3)には $NO_x$ 捕捉触媒の前段にリーン時に $SO_x$ を捕捉し、リッチ時に $SO_x$ を放出する $SO_x$ 捕捉材を設け、 $NO_x$ 捕捉触媒へのS分流入を少なくし、 $NO_x$ 捕捉触媒のS被毒を抑制する排気浄化装置が記載されている。

## 発明の開示

しかし上記S パージは空燃比をリッチとするために燃費の悪化につながる。さらに、大量のS分が $NO_x$ 捕捉触媒に付着してしまうと、その分だけS分除去に還元剤が多く必要となり、その為リッチの度合いが大きくなる(空燃比が小さくなる)ので、燃費の悪化を招いてしまう。更に、 $NO_x$ 捕捉材に大量にS分が付着してしまうと、強固に反応していて除去しにくく、 $NO_x$ 浄化性能が低下する。

一方、空燃比のリッチ度合いを大きくした $NO_x$ 触媒再生時には、(3)式に示すようにS分が排ガス中に含まれる $H_2$ 等と反応し、硫化

水素（ $\text{H}_2\text{S}$ ）として放出され、排ガスが臭うという問題がある。



特開平 8-192051 号公報（特許文献 2）に示された内容では空燃比リーン時の  $\text{NO}_x$  捕捉触媒への S 分付着が抑制されるとともに  $\text{NO}_x$  捕捉能力も低下する。

特開平 11-169708 号公報（特許文献 3）に示された内容では、空燃比リーン時の  $\text{NO}_x$  捕捉触媒への S 分流入が少なくなるが、空燃比がリッチの場合にその前段に設けられた  $\text{SO}_x$  捕捉材から S 分が放出され、その S 分によって  $\text{NO}_x$  捕捉触媒が S 被毒を受けることとなる。従って S パージが必要となり、結果として上記の問題が存在する。

また、リッチ時に S 分を放出し S 分捕捉材を再生する必要があり、 $\text{NO}_x$  捕捉触媒の捕捉率は向上するものの、結果として S 分含有ガスは放出される。

また、従前、リーンバーン条件下での  $\text{NO}_x$  浄化率の向上を主として開発がなされている経緯より、S 分を放出しない排ガス浄化システムは検討されていない。上述の  $\text{NO}_x$  再生の実施や、S 分捕捉材の再生に伴い S 分が放出されるが、この S 分についても今後は排出を抑制する必要がある。

本発明の目的は、上記不具合を解消し、長期に亘って S 分を捕捉可能な S 分捕捉材、及び、排ガス浄化装置と排ガス浄化方法を提供することにある。

本発明は、理論空燃比よりも希薄な空燃比（1.8 以上）で運転を行うリーン燃焼運転と、空燃比が 14.7 以下のリッチ又はストイキの排ガスとが流入する内燃機関排ガス流路に、空燃比がリーンの時に排ガス中の  $\text{NO}_x$  を捕捉する働きを有する  $\text{NO}_x$  浄化触媒と、該  $\text{NO}_x$  浄化触媒の

前段に排ガス中のS分を捕捉する働きを有するS分捕捉材であって、リッチ又はストイキ条件下で捕捉したS分を脱離させない（実質的に放出しない）S分捕捉材を搭載した内燃機関の排ガス浄化装置にある。ここでS分とは、硫黄及び硫黄化合物の総称であり、ガソリン、軽油、潤滑油等に由来し、排ガス中に存在するものである。

ここで、脱離させないとは、有効量のS分を放出しないことをいい、具体的には、本発明のS分捕捉材は、1.5 molの該S分捕捉材に対して、該S分捕捉材の温度を300℃に設定して空間速度 $SV = 30,000 / h$ の150 ppm  $SO_2 - 5\% O_2 - N_2$ ガスを1 h流通させた場合に、該S分捕捉材に捕捉されるS量が流入S量に対し85%以上であり、さらにその後 $SV = 30,000 / h$ の3000 ppm  $H_2 - 600 \text{ ppm } C_3H_6 - 3000 \text{ ppm } O_2 - 3.5\% CO - N_2$ ガスを該S分捕捉材に流通させながら300℃から750℃まで10℃/minで上昇させた場合に、該S分捕捉材から放出されるS量が該S分捕捉材に捕捉されたS量に対し5%以下であることとすることを特徴とする。

または本発明の特徴は、リッチ又はストイキ条件下でS分を捕捉可能なS分捕捉材を搭載した内燃機関の排ガス浄化装置にある。

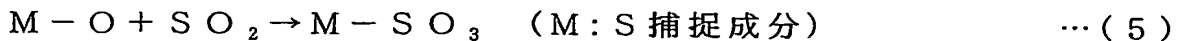
また本発明は、S分付着による触媒活性の低下を抑制する為上記NOx捕捉触媒の前段にS分捕捉材を設け、S分捕捉材の前段に排ガス中のS分を酸化させる触媒を備えることができる。S分捕捉材にはガソリン中のS分を硫酸塩として取り込む成分を担持することを特徴とする。

特開平11-169708号公報に記されているように、S分捕捉材にS分が捕捉される場合に $SO_2$ の結合力は $SO_3$ に比べて弱く、捕捉されにくい。これは $SO_3$ の場合O原子が多い為、電子の偏りが生じており、その為酸性度が高い為と考えている。そこで排ガス中のS分を捕捉

する場合、硫黄は $\text{SO}_2$ ガスではなく、式（４）に示した反応により酸化させた方が捕捉され易い。



また、S 捕捉材に $\text{SO}_2$ ガスが流入した場合に、（２）式で示した反応以外に（５）式で示した反応が起こる可能性があり、その場合、硫酸塩以外に亜硫酸塩が生成する。



一般に、亜硫酸塩は硫酸塩に比べて不安定であり、その分解温度が低い。従って亜硫酸塩が主に生成した場合、エンジン排ガスの温度が上がり、S 分捕捉材の温度が上昇すると亜硫酸塩分解反応が生じ、S 分捕捉材からS 分が流出してしまう為、後段の $\text{NO}_x$ 捕捉触媒がS 分で被毒されてしまうといった不具合が生じる。排ガス中のS 分を酸化させる触媒をS 分捕捉材の前段に設置することにより、S 分を $\text{SO}_3$ として捕捉することができる。具体的なS 分酸化成分としてはRh, Pt, Pd等の貴金属があるが、S 分を酸化するものであればよい。

なお、S 分捕捉材とS 分酸化成分とを同一担体上に混合して担持したS 分捕捉材もS 分捕捉可能であるが、S 分酸化成分が貴金属のような分解反応を促進する化合物である場合には、捕捉したS 分がS 分捕捉材から飛散してしまい好ましくない。

本発明のS 分捕捉材はS 捕捉材の温度が変化しても捕捉したS 分を脱離、放出しにくい成分であることを特徴とする。具体的には、Li, Na, K, Rb, Cs等のアルカリ金属、及びMg, Ca, Sr, Ba等のアルカリ土類金属、及びCe, Al, Y, La, Ni等の硫酸塩の融点もしくは分解温度が高い化合物であって、S 分の放出が生じやすくなるRh, Pt, Pd等の成分を実質的に含んでいないことを特徴とす

る。

これらの貴金属のような硫酸塩分解反応に寄与する成分が $\text{SO}_x$ 捕捉材中にあると、空燃比がリッチ時に(2)式で示した反応に従い、 $\text{SO}_x$ 捕捉材に硫酸塩として取り込んだS分が飛散しやすくなる。従ってS分捕捉材中には硫酸塩分解反応に寄与する成分が含有されていないことが望ましい。これら貴金属の成分の合計量が0.4wt%以下であることが好ましく、さらに望ましくは0.3%以下である。

また、本発明は、内燃機関の排ガス流路に設置されるフィルターであって、一部にS分酸化触媒を担持し、他の一部にS分捕捉材を担持したことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化用フィルターと、それを用いた排ガス浄化装置にある。排ガス浄化装置は、当該フィルターを、排ガスがS分酸化触媒側より流入しS分捕捉材側より排出されるよう設置されていることを特徴とする。

例えば、ディーゼルパーティキュレートフィルター(DPF)のように板状または形状の加工された平面フィルターの上流側の面にS分酸化触媒を担持し、下流側の面にS分捕捉材を担持することができる。

本発明のS分捕捉材、または排ガス浄化装置によれば、理論空燃比よりも燃料が希薄なリーンバーン状態で運転される内燃機関において、 $\text{NO}_x$ 浄化触媒のS分による性能劣化を抑制することができる。

また、本発明により、燃費がよく、 $\text{NO}_x$ 浄化触媒のS分による性能劣化が抑制された、S分放出の少ない排ガス浄化装置や自動車等の内燃機関を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

第1図は $\text{NO}_x$ 捕捉触媒とS分捕捉材とS分酸化触媒の配置を示した

図である。

第2図はS分酸化触媒の設置の有無によるSO<sub>x</sub>補足率を示した図である。

第3図は硫酸NaからのH<sub>2</sub>S脱離を示したグラフである。

第4図はLiPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のSO<sub>2</sub>脱離を示したグラフである。

第5図は含有Rh+Pt+Pd量に対するS放出率を示したグラフである。

第6図はDPFの前面にS分酸化触媒、後面にS分捕捉材を担持したことを示した図である。

第7図はS分捕捉材をエンジン直下に設置したことを示した図である。

第8図はNO<sub>x</sub>捕捉触媒1のSによる経時劣化を示した図である。

第9図はS分捕捉材によるS分捕捉率とSパーージ頻度との関係を示した図である。

第10図はガス雰囲気の違いによるNO<sub>x</sub>捕捉触媒のS付着量を示した図である。

第11図はSパーージによる活性の再生を示した図である。

第12図は本発明の排ガス浄化装置の一実施態様を示す構成図である。

発明を実施するための最良の形態

(S分捕捉成分の検討)

S捕捉材成分として、排ガス温度が変化し、従ってS捕捉材の温度が変化しても捕捉したS分を脱離、放出しにくい成分を検討した。

排ガスの温度は室温から650℃まで変動するため、S分捕捉材として含まれる成分の硫酸塩の融点もしくは分解温度が750℃以上であることが望ましい。硫酸塩の融点もしくは分解温度が750℃以上である

ならば、排ガス温度が変動しても硫酸塩の分解は生じにくく、S分の脱離、放出が防げる。第1表に各種硫酸塩の融点もしくは分解温度を示す（化学便覧：基礎編Ⅱ 日本化学会編 丸善株式会社発行 参照）。

第1表

## 硫酸塩の融点及び分解温度

S 捕捉成分	硫酸塩	融点（*は分解温度）
L i	$\text{L i}_2\text{S O}_4$	1 2 5 6
N a	$\text{N a}_2\text{S O}_4$	8 8 4
K	$\text{K}_2\text{S O}_4$	1 0 6 9
R b	$\text{R b}_2\text{S O}_4$	1 0 6 0
C s	$\text{C s}_2\text{S O}_4$	1 0 1 0
M g	$\text{M g S O}_4$	1 1 8 5
C a	$\text{C a S O}_4$	1 4 5 0
S r	$\text{S r S O}_4$	1 6 0 5
B a	$\text{B a S O}_4$	1 5 8 0
M n	$\text{M n S O}_4$	7 0 0
C e	$\text{C e}_2(\text{S O}_4)_3$	9 2 0 *
A l	$\text{A l}_2(\text{S O}_4)_3$	7 7 0
L a	$\text{L a}_2(\text{S O}_4)_3$	1 1 5 0 *
F e	$\text{F e}_2(\text{S O}_4)_3$	4 8 0 *
Y	$\text{Y}_2(\text{S O}_4)_3$	1 0 0 0 *
Z n	$\text{Z n S O}_4$	6 0 0 *
C o	$\text{C o S O}_4$	7 3 5
Z r	$\text{Z r}(\text{S O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3 8 0 *
C u	$\text{C u S O}_4$	2 0 0
N i	$\text{N i}_2\text{S O}_4$	8 4 8

第1表から、L i，N a，K，R b，C s等のアルカリ金属、及び



Mg, Ca, Sr, Ba等のアルカリ土類金属、及びCe, Al, Y, La, Ni等が、融点もしくは分解温度が高く、S分捕捉材として好ましい成分であると考えられる。

例えばS分捕捉成分がアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の場合、空燃比がリーン時に排ガス中に含まれるSO<sub>x</sub>が上述のS分捕捉材と接触すると、式(1)の反応によりアルカリ金属、アルカリ土類金属の硫酸塩を形成する。

また前述したように、貴金属が上記S分捕捉材に含有されていると空燃比がリッチ時にS分の放出が生じやすくなる。従ってS分捕捉触媒に含まれる貴金属、具体的にはRh, Pt, Pd等は上記S分捕捉材に含まれないようにすることが好ましい。具体的にはRh + Pt + Pd量がS分捕捉材の0.4wt%以下にすることが好ましいと考えられる。

S分捕捉材として用いられる成分量は、用いられている燃料、要求されている性能によって異なる。

例えばディーゼル車が16000kmの走行中に排出する全S量を見積もってみる。燃費が20km/Lとすると用いる軽油は800Lとなる。一方、軽油比重を0.85g/cc.として、軽油中のS分を10ppmとすると、排出する全S量は2.1molとなる。従ってこのS分を全て捕捉するためには、S捕捉成分として例えばNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を用いた場合には全てがNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>となるとしてNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>が4.2mol必要となる。一方S捕捉成分として例えばCaOを用いた場合には全てがCaSO<sub>4</sub>となるとしてCaOが2.1mol必要となる。従ってアルカリ金属を用いた場合には少なくとも4.2mol以上は必要でありアルカリ土類金属を用いた場合には少なくとも2.1molは必要である。

S捕捉材としてS捕捉成分のみを用いても良いが、多孔質担体に担持

しても良い。多孔質担体はS捕捉成分の分散性を高める役割をするものと考えられる。多孔質担体を用いる場合、多孔質担体1.9 mol部に対して、金属元素換算で、含有されているS分捕捉成分の総量は0.2 mol部以下ではS分が多く発生する場合のS分捕捉量が不十分となる。また0.8 mol部以上となると、多孔質担体上でS分捕捉材が凝集しやすくなり、凝集の結果S分捕捉量が低下した。

従ってS分捕捉成分は多孔質担体1.9 mol部に対し0.2 mol部以上0.8 mol部以下であることが望ましい。

尚、ここでmol部とは、各成分のmol換算での含有比率を表したものであり、例えばA成分1 mol部に対してB成分の担持量が0.5 mol部ということは、A成分の絶対量の多少に関わらず、mol換算でAが1に対しBが0.5の割合で担持されていることを意味する。

多孔質担体は基材上に担持しても良く、その場合基材1 Lに対し多孔質担体の担持量を30 g以上400 g以下とするとS分捕捉性能にとって好ましい。多孔質担体の担持量が30 gより少ないと多孔質担体の効果は不十分となり、400 gより多いと多孔質担体自体の比表面積が低下するため好ましくない。

多孔質担体量が少なすぎるとS分捕捉材量も少なくなり、性能が低下する。また、多すぎると、多孔質担体自体の比表面積が低下するうえ、ハニカムの場合には目詰まりが生じる可能性がある。

多孔質担体としては、アルミナのほかにチタニア、シリカ、シリカーアルミナ、ジルコニア、マグネシア等の金属酸化物や複合酸化物等を用いることができる。特にアルミナは耐熱性があり、S分捕捉成分が高分散しやすいので、アルミナが最適である。

本発明によるS分補足材及びS分酸化材の形状は、用途に応じ各種の

形状で適用できる。コージェライト， $\text{SiC}$ ，ステンレス等の各種材料からなるハニカム構造体に各種成分を担持したS分補足材及びS分酸化材をコーティングして得られるハニカム形状を始めとし、ペレット状，板状，粒状，粉末状等として適用できる。ハニカム形状の場合、その基材はコージェライトが最適であるが、触媒温度が高まるおそれがある場合、触媒成分と反応しにくい基材、例えば金属製のものを用いても良好な結果を得ることができる。またS分補足材及びS分酸化材のみからなるハニカムを形成しても良好な結果が得られる。

( $\text{NO}_x$  浄化触媒成分の検討)

$\text{NO}_x$  捕捉触媒としては $\text{NO}_x$ を捕捉，浄化できるものであればなんでも良いが、 $\text{NO}_x$  捕捉触媒がアルカリ金属及びアルカリ土類金属から選ばれた少なくとも1種と、貴金属とを含むようにすると高効率に $\text{NO}_x$ を捕捉することができ、高い $\text{NO}_x$  浄化性能を維持することができる。

触媒の調製方法は、含浸法，混練法，共沈法，ゾルゲル法，イオン交換法，蒸着法等の物理的調製方法や化学反応を利用した調製方法等いずれも適用可能である。

排ガス浄化触媒の出発原料としては、硝酸化合物，酢酸化合物，錯体化合物，水酸化物，炭酸化合物，有機化合物などの種々の化合物や金属及び金属酸化物を用いることができる。

(リッチ時捕捉量の検討)

排ガスの空燃比がリーンの場合には排ガス中のS分の多くは $\text{SO}_x$ の形態で存在しており、一方空燃比がリッチの場合には排ガス中のS分として $\text{H}_2\text{S}$ の形態で存在している割合が多くなってくると考えられる。リッチとする時間はリーンとする時間と比較すれば短時間であるので、リーン時に捕捉したS分を放出しなければ、それほど低減率は必要とさ

れない。

尚、 $H_2S$ の形態で存在している場合、 $NO_x$ 捕捉触媒のS分による劣化が小さい場合がある。(1)式で示した反応により $NO_x$ 捕捉触媒が劣化することを考えると、空燃比がリッチ時に $NO_x$ 捕捉触媒に流入してくるS分を低減する場合は、 $NO_x$ 捕捉触媒のS分による劣化という観点においてリーン時に比べるとその低減率は低くても $NO_x$ 触媒劣化において問題が少ないと考えられる。

従って、対象とする内燃機関の走行モードが殆どリーン状態がない場合、排ガス浄化装置のS分捕捉材の成分量を減らし、コスト低減、省スペース化をすることができる。

該S分捕捉材に捕捉されるS量が流入S量に対し60%以上であるようなS分捕捉材を用いれば好ましいと考えられる。85%以上であればなお好適である。つまり、この場合S分捕捉材としてS分捕捉材の温度を300℃に設定して空間速度 $SV = 30,000/h$ の150ppm $H_2S - 0.5\%O_2 - N_2$ ガスを1h流通させた場合に、該S分捕捉材に捕捉されるS量が流入S量に対し60%以上であるようなS分捕捉材を適用するのが好ましいと考えられる。85%以上であればなお好適である。

本発明は、前述のS分捕捉材を備えた内燃機関にあり、内燃機関の一例として前記したDPFを用いて排ガス中のS分を捕捉するS分捕捉材を備えたもの等が考えられる。また、前記したS分捕捉材及び $NO_x$ 捕捉触媒を排気系に備えた内燃機関をリーン状態で運転し、その後ストイキもしくはリッチ状態に切り替え、再びリーン状態にして排ガス浄化を行うようにし、 $NO_x$ 捕捉触媒のS被毒が進んだ場合は $NO_x$ 捕捉触媒入口の温度を向上させ、ストイキもしくはリッチガスを流通させることで $NO_x$ 捕捉触媒からS分を脱離させ $NO_x$ 捕捉触媒の活性を再生させ

る機能を備えた内燃機関にある。

### 【実施例】

以下、本発明の実施例を説明する。尚、本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。

#### (NO<sub>x</sub>触媒調製法)

アルミナ粉末及びアルミナの前駆体からなり硝酸酸性に調製したスラリーをコージェライト製ハニカム（400セル/inc<sup>2</sup>）にコーティングした後、乾燥焼成して、ハニカムの見掛けの容積1リットルあたり1.9 molのアルミナをコーティングしたアルミナコートハニカムを得た。

該アルミナコートハニカムに第一回目含浸成分として硝酸Ce溶液を含浸した後、120℃で乾燥、続いて600℃で1時間焼成した。次に第二回目含浸成分として該Ce担持ハニカムに、ジニトロジアンミンPt硝酸溶液とジニトロジアンミンPd硝酸溶液と硝酸Rh溶液と酢酸Kの混合溶液を含浸し、200℃で乾燥、続いて600℃で1時間焼成した。次に第三回目含浸成分として該Ce, Rh, Pt, Pd, K担持ハニカムに酢酸K溶液と硝酸Na溶液と硝酸Li溶液とTiゾルの混合溶液を含浸した後、200℃で乾燥、続いて600℃で1時間焼成した。第二回目含浸液と第三回目含浸液に含有されているKは同じとした。最後に700℃にて5hの電気炉処理を行った。

以上により、ハニカム1Lに対してアルミナが190g、及び元素換算でCe27g, Na12.4g, K15.6g, Li0.4g, Ti4.3g, Rh0.139g, Pt2.792g, Pd1.35gを含有するNO<sub>x</sub>捕捉触媒1を得た。

#### (S分捕捉材調整法)

次に、上記で検討したLi, Na, K, Cs, Mg, Ca, Sr,

Ba, La, Feそれぞれについて、S分捕捉材を調整した。S分捕捉材としてアルカリ金属に関しては炭酸塩、アルカリ土類金属に関しては酸化物、及び $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$ を使用することとした。Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, La, Feがそれぞれのハニカム1リットルに対し1.5molとなる使用量とし、 $\text{NO}_x$ 捕捉触媒1と同様の方法でコーゼライトに上記成分を含浸担持し調製したS分捕捉材A, B, C, D, E, F, G, H, I, Jを用意した。

(実施例1：S分酸化触媒の設置)

第1図に示すように、エンジン排気系において、 $\text{NO}_x$ 捕捉触媒1の前段にS分捕捉材B( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )を設置し、更にS分捕捉材の前段にS分酸化触媒を設置した浄化装置を考える。S分酸化触媒として $\text{NO}_x$ 捕捉触媒と同様の方法で調製したPt添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いた。S分酸化触媒はハニカム1Lに対してアルミナが190g、及び元素換算でPt2.792gを含有させた。第1図においてS分酸化触媒が未設置である場合を比較例1とし、S分酸化触媒の有無それぞれの場合に関し、S分捕捉材に $\text{SO}_x$ 含有リーンガスが流入させ、S分捕捉材によるS分捕捉率を評価した。

S分酸化触媒、S分捕捉材の温度はそれぞれ400℃及び300℃とした。 $\text{SO}_x$ 含有リーンガスの流量は3L/minとし、含有 $\text{SO}_2$ 濃度は150ppmとした。流通時間は1hとした。S分捕捉材に流入させたりーンガス組成を第2表に示す。S分捕捉率は式(6)により計算した。

$$\text{S分捕捉率}(\%) = (\text{S分捕捉材に捕捉されたS量}(\text{mol}) / \text{S分捕捉材に流入したS量}(\text{mol})) \times 100(\%) \quad \dots (6)$$

第2表

リーンガス組成

ガス成分	ガス濃度 (%)	ガス量 (mmol/h)
O <sub>2</sub>	5 %	401.8
N <sub>2</sub>	balance	balance
SO <sub>3</sub>	150 ppm	1.215

S分酸化触媒の設置の有無に関し、第2図にS分捕捉率を示す。第2図から、S分酸化触媒を設置したほうがS分捕捉材によるS分捕捉率が向上する事は明らかである。

特開平11-169708号公報に示されているように、PtはS分酸化触媒作用として働くことが知られている。従ってS分酸化触媒を設置した場合、式(4)のようにSO<sub>2</sub>酸化反応が生じ、S分捕捉材に流入するS分としてはSO<sub>3</sub>の形態が主となる。S分捕捉材にS分が捕捉される場合にSO<sub>2</sub>の結合力はSO<sub>3</sub>に比べて弱く、捕捉されにくい。そこで排ガス中のS分を捕捉する場合、硫黄はSO<sub>2</sub>ガスではなく、酸化させてSO<sub>3</sub>とした方が捕捉され易い。

従って第1図に示すようにS分捕捉材の前段にS分酸化触媒を設置するとS分捕捉材によるS捕捉性能が向上する事は明らかである。

(実施例2：S分捕捉材のS分捕捉能力見積もり)

第1図に示したシステムにおいて、S分捕捉材にSO<sub>x</sub>含有リーンガスが流入した場合、S分捕捉材に捕捉されるS量を熱力学的に計算した。計算ソフトとしてMALT2（パソコン用熱力学データベース：日本熱測定学会）を用いた。S分捕捉材の温度は300℃とした。SO<sub>x</sub>含有リーンガスの流量は3L/minとし、含有S分は前段のSO<sub>x</sub>酸化触媒

でS分が $\text{SO}_3$ になっているものとして、 $\text{SO}_3$ 濃度が150 ppmになっているとした。流通時間は1000 hとした。 $\text{SO}_x$ ガス以外のガス組成として第2表に示したものをを用いた。S分捕捉率は式(6)により計算した。

第3表にS分捕捉材A, B, C, D, E, F, G, H, I, JのS分捕捉率を示した。

第3表

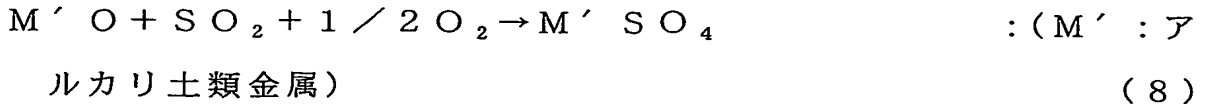
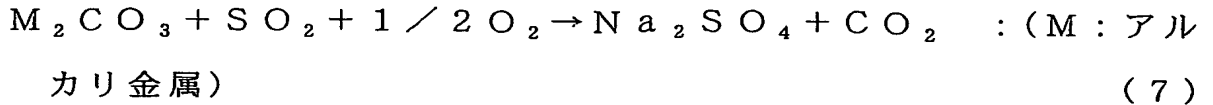
各S分捕捉材のS分捕捉率

	S分捕捉材	S分捕捉率(%)
A	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	100
B	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	100
C	$\text{K}_2\text{CO}_3$	100
D	$\text{Cs}_2\text{CO}_3$	100
E	$\text{MgO}$	100
F	$\text{CaO}$	100
G	$\text{SrO}$	100
H	$\text{BaO}$	100
I	$\text{La}_2\text{O}_3$	100
J	$\text{FeO}$	0

上記結果から、S分捕捉材としてA～Iを用いるとS分捕捉率は85%を超え、高いS分捕捉性能を示す。従って後段に設置された $\text{NO}_x$ 捕捉触媒1に流入するS分を高度に抑制することができる。また、A～Iで用いたアルカリ金属、アルカリ土類金属、及び $\text{La}_2\text{O}_3$ はそれぞれS分を捕捉することにより硫酸塩となった。従って例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属のS分捕捉反応はこの場合、以下の反応式で生じると



考えられる。



またアルカリ金属、アルカリ土類金属、Laの硫酸塩の融点もしくは分解温度は750℃以上であり、一旦S分捕捉材に捕捉され硫酸塩化すると、その硫酸塩は750℃以上にならないと分解しない。従ってS分捕捉材の温度が750℃以下である場合、S分捕捉材に捕捉されたS分が通常の排ガス温度上昇によりその後流から再放出しないことは明らかである。

#### (実施例3：S分捕捉材硫酸塩の分解性評価)

S分捕捉材硫酸塩の分解性評価を行った。各種硫酸塩と $Al_2O_3$ を乾燥混錬させて調製した硫酸塩/ $Al_2O_3$ を用いた。成分含有量は~~両触媒~~  
~~ともに~~アルミナが10gに対して、元素換算でS分捕捉成分0.04molとした。

S分捕捉材の硫酸塩のモデルとして、アルカリ金属、アルカリ土類金属の硫酸塩、及びCe, Al, La, Y, Niの各硫酸塩を選んだ。

上記触媒~~粉~~を0.85mm～1.70mmの粒径に製粒し、触媒温度を300℃に設定して第4表に示すリッチガスを流通させながら250℃から750℃まで温度を上げて、~~触媒~~から脱離してくるS分濃度( $SO_2 + H_2S$ 濃度)を計測した。流通ガスのSVは30,000/hとした。

第 4 表

## 流通ガス組成

	ガス組成
	リッチ
N <sub>2</sub>	balance
H <sub>2</sub>	3 0 0 0 ppm
CO	3 . 5 %
O <sub>2</sub>	3 0 0 0 ppm
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	6 0 0 ppm

各 S 分捕捉材硫酸塩の分解性を下記 (9) 式で評価した。

S 分脱離率 = (750℃までに脱離した S 量 (mol) / 硫酸塩として

S 分捕捉材に含有されていた S 量 (mol)) × 100 (%) … (9)

結果を第 5 表に示す。

第5表

## S分捕捉材硫酸塩の分解性評価

S 捕捉成分	硫酸塩	S 分脱離率 (%)
L i	$\text{Li}_2\text{SO}_4$	1
N a	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0
K	$\text{K}_2\text{SO}_4$	0
R b	$\text{Rb}_2\text{SO}_4$	0
C s	$\text{Cs}_2\text{SO}_4$	0
M g	$\text{MgSO}_4$	2.5
C a	$\text{CaSO}_4$	2.5
S r	$\text{SrSO}_4$	2
B a	$\text{BaSO}_4$	1.5
C e	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	4
A l	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	4.5
L a	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$	3
Y	$\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$	3
N i	$\text{Ni}_2\text{SO}_4$	4.5

第5表の結果から、上記S分捕捉材硫酸塩のS分脱離率は5%以下であり、一旦S分捕捉材に取り込まれたS分が脱離しにくく、S分捕捉材として好適であることは明らかである。

## (実施例4：貴金属共存の影響)

S分捕捉材Bの硫酸塩( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )の分解性に対する、貴金属共存の影響を評価した。

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ にPd溶液を含浸させ、160℃で乾燥、続いて600℃で1時間焼成したものに $\text{Al}_2\text{O}_3$ を乾燥混練させて調製したPd含有

触媒  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Pd} / \text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Pd}$  溶液を含浸させなかった事以外は同様の調製法で調製した  $\text{Pd}$  非含有触媒  $\text{Na}_2\text{SO}_4 / \text{Al}_2\text{O}_3$  を用いた。成分含有量は両触媒ともにアルミナが  $10\text{ g}$  に対して、元素換算で  $\text{Na } 0.04\text{ mol}$ ,  $\text{Pd } 0.15\text{ g}$  とした。

上記触媒粉を  $0.85\text{ mm} \sim 1.70\text{ mm}$  の粒径に製粒し、触媒温度を  $300^\circ\text{C}$  に設定して第 4 表に示すリッチガスを流通させながら  $250^\circ\text{C}$  から  $800^\circ\text{C}$  まで温度を上げて、触媒から脱離してくる  $\text{S}$  分濃度 ( $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$  濃度) を計測した。流通ガスの空間速度  $\text{SV}$  は  $30,000 / \text{h}$  とした。

第 3 図に結果を示す。  $\text{Pd}$  添加触媒の場合、触媒温度が  $500^\circ\text{C}$  を超えると  $\text{S}$  分の脱離が見られており、この温度で硫酸  $\text{Na}$  の分解が生じている。触媒温度を上昇とともに脱離  $\text{S}$  分濃度も増加し、 $750^\circ\text{C}$  付近では  $200\text{ ppm}$  を超えた。一方、  $\text{Pd}$  を含有しない触媒では  $800^\circ\text{C}$  まで温度を上昇させても  $\text{S}$  分の脱離は観測できなかった。  $\text{Pd}$  添加触媒の場合、  $800^\circ\text{C}$  までに脱離した  $\text{S}$  量はもともと触媒に含有されていた  $\text{S}$  量に対し約  $9\%$  に達した。以上の結果から  $\text{Pd}$  を添加すると  $500^\circ\text{C}$  以上において硫酸  $\text{Na}$  塩の分解反応が生じることが分かった。

つまり貴金属と  $\text{S}$  分捕捉材とが接触しているとリッチガス流通時に捕捉  $\text{S}$  分の再放出が生じ、第 1 図で示したシステムにおいて  $\text{NO}_x$  捕捉触媒 1 への  $\text{S}$  被毒が生じてしまうという不具合がある。従って  $\text{S}$  分捕捉材中に貴金属を含有させない方が良いことは明らかである。

#### (実施例 5 : 貴金属共存の影響)

$\text{NO}_x$  捕捉触媒 1 と同様の方法で調製した  $\text{Li}$ ,  $\text{Pt}$  添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒である  $\text{LiPt} / \text{Al}_2\text{O}_3$  を  $\text{S}$  分捕捉材とした場合の硫酸  $\text{Li}$  の分解性評価を行った。添加量は、ハニカム  $1\text{ L}$  に対してアルミナが  $190$

g、及び元素換算でLi 1.8 g, Pt 2.792 gとした。

LiPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒温度を300℃に設定して第6表に示すSO<sub>x</sub>含有リーンモデルガスを1h流通させてLiPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒へS分を吸収させた。S分捕捉材を第1図に示したシステムに組み込むことを考えて、S分捕捉材LiPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に流入するS分はSO<sub>3</sub>とした。

次に第6表に示すリッチガスを流通させながら300℃から700℃まで温度を上げて、LiPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から脱離するSO<sub>2</sub>濃度を計測した。流通ガスの空間速度SVはリーン時、リッチ時ともに30,000/hとした。

第4図に結果を示す。400℃付近に大きなSO<sub>2</sub>脱離ピークが見られており、この温度で硫酸塩の分解反応が生じていることが分かる。一方、硫酸塩の分解温度はLi<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>では1256℃、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>では770℃である。従って今回400℃において硫酸塩の分解反応が生じたのはPt添加によるものと考えられる。つまり貴金属とS分捕捉材とが接触しているとリッチガス流通時に捕捉S分の再放出が生じ、第1図で示したシステムにおいてNO<sub>x</sub>捕捉触媒1へのS被毒が生じてしまうという不具合がある。従ってS分捕捉材中に貴金属を含有させない方が良いことは明らかである。

第 6 表

## 流通ガス組成

	ガス組成	
	リーン	リッチ
$N_2$	balance	balance
$CO_2$	10%	12%
$H_2O$	10%	10%
$H_2$	0	3000 ppm
$CO$	1000 ppm	6000 ppm
$O_2$	5%	5000 ppm
$C_3H_6$	500 ppm	600 ppm
$SO_3$	150 ppm	0 ppm
$NO$	600 ppm	1000 ppm

(実施例 6 : 貴金属共存の量的な影響)

$NO_x$  捕捉触媒 1 と同様の方法で調製した  $K, Na, Pt, Pd, Rh$  添加  $Al_2O_3$  サンプル,  $KNaRhPtPd/Al_2O_3$  を S 分捕捉材とした場合の S 分再放出挙動を評価した。ハニカム 1 L に対してアルミナが 190 g、及び元素換算で  $Na$  12.4 g,  $K$  15.6 g とし含有 ( $Rh + Pt + Pd$ ) 量を 0 wt%, 0.3 wt%, 0.7 wt% となるように変化させた。 $Rh, Pt, Pd$  の重量比は 1 : 20 : 10 とした。 $KNaRhPtPd/Al_2O_3$  入口温度を 300℃ に設定した後、第 7 表に示したリーンモデルガスを 2 h 流通させ、次に 650℃ まで温度を上げた後、第 7 表に示したリッチモデルガスを 10 min 流通させた場合の S 放出率を求めた。

S 分捕捉材を第 1 図に示したシステムに組み込むことを考えて、リー

ン時にS分捕捉材に流入するS分は $\text{SO}_3$ とした。流通ガスの空間速度SVはリーン時，リッチ時ともに30,000/hとした。

第7表

流通ガス組成

	ガス組成	
	リーン	リッチ
$\text{N}_2$	balance	balance
$\text{CO}_2$	10%	12%
$\text{H}_2\text{O}$	10%	10%
$\text{H}_2$	0	3000 ppm
$\text{CO}$	1000 ppm	3.5%
$\text{O}_2$	5%	3000 ppm
$\text{C}_3\text{H}_6$	500 ppm	600 ppm
$\text{SO}_3$	300 ppm	0 ppm
$\text{NO}$	600 ppm	1000 ppm

S分放出率は式(10)により計算した。

$$\text{S分放出率}(\%) = \frac{\text{リッチ時にS分捕捉材から放出したS量}(\text{mol})}{\text{リーン時にS分捕捉材に捕捉されたS量}(\text{mol})} \times 100(\%) \quad \dots(10)$$

第5図に結果を示す。Rh + Pt + Pd含有割合が0.4wt%以下のときにS分放出率が2%より低くなり、高いS分保持能力を示す。従ってS分捕捉材に含有されるRh, Pt, Pdの総量が0.4wt%以下の場合にS分捕捉材が高いS分保持能力を有することは明らかである。

(実施例7：フィルターへの担持)

S分を酸化させる触媒をS分捕捉材の前段に設置する方法として、フ

フィルターを用いることができる。フィルターとしては、ディーゼル車の粒子状物質（PM）を除去する為に用いられているディーゼルパーティキュレートフィルター（DPF）等が挙げられる。例えばDPFの前面（上流側の面）にS分酸化触媒を担持し、後面（下流側の面）にS分捕捉材を担持する構成とすることで、排ガスがDPFに流入するとS分酸化触媒により酸化されて生成したSO<sub>3</sub>をS分捕捉材に接触させることが可能である。この場合、S分酸化触媒として貴金属を用いると、貴金属がS分捕捉材と接触していない為、空燃比がリッチになっても貴金属によるS分捕捉材の硫酸塩の分解が起こらず、捕捉されたS分の流出は生じない。また、S分酸化触媒とS分捕捉材との距離を置いて設置した場合、生成したSO<sub>3</sub>分が流路壁面に付着し、配管の劣化を招く恐れがあるが、フィルターを用いた方法では生成したSO<sub>3</sub>分をすぐに捕捉できるためにそのような不具合を低減できる。更に、フィルターの両面を用いる為、S分酸化触媒とS分捕捉材を別々に設置する場合よりも要するスペースが少なく済む。また、ディーゼル排ガスに適用する場合、排ガス中に存在するPMには、すす、硫酸塩のような固形分、ミスト状になったものが含まれており、これら物質の中にはS分が含まれている。フィルターを用いた場合、気相のS分のみならず、これら固体化もしくは液体化したS分も除去できる為、S分捕捉能力が飛躍的に向上する。

用いるフィルターは上記目的を達成していればなんでも良く、コージエライト、ステンレス、SiC等の各種材料を用いることができる。また、その形状も排ガス流入方向から見て円形、矩形、楕円型等、任意に形状を選ぶことができる。また、S分酸化材及びS分捕捉材の担持方法も、目的に応じてフィルター全面に担持しても良いし部分的に担持しても良い。



第6図にDPF（ディーゼルパーティキュレートフィルター）を用いた場合を示す。DPFの前面にはS分酸化触媒を担持し、後面にはS分捕捉材を担持した例を示した。排ガスがDPFに流入するとS分酸化触媒により酸化されて生成した $\text{SO}_3$ がS分捕捉材に接触させることができるようになる。この場合、S分酸化触媒として貴金属を用いても、貴金属がS分捕捉材と接触していない為、空燃比がリッチになっても貴金属によるS分捕捉材の硫酸塩の分解が起こらず、従って捕捉されたS分の流出が生じない。また、S分酸化触媒とS分捕捉材とを別々に設置した場合、生成した $\text{SO}_3$ 分が流路壁面に付着し、配管の劣化を招く恐れがあるが、ディーゼルパーティキュレートフィルターを用いた方法では生成した $\text{SO}_3$ 分をすぐに捕捉できるためにそのような不具合を低減でき、好適である。更に、フィルターの両面を用いる為、S分酸化触媒とS分捕捉材を別々に設置する場合よりも要するスペースが少なく済む。また、ディーゼル排ガスに適用する場合、排ガス中に存在するPMには、すす、硫酸塩のような固形分、ミスト状になったものも含まれており、これら物質の中にはS分が含まれている。フィルターを用いた場合気相のS分のみならず、これら固体化もしくは液体化したS分も除去できる為、S分捕捉能力が飛躍的に向上することは明らかである。

#### （実施例8：S分捕捉材のエンジン直下への設置）

第7図にハニカム型S分捕捉材をエンジン直下に設置した場合を示した。ここでエンジン直下とはエンジンになるべく近い位置を示しており、具体的にはエンジン排気口出口（Exhaust manifold 入口）から1m未満の距離を指す。尚、この場合、 $\text{NO}_x$ 捕捉触媒が縦に設置することも可能である。

S分捕捉材を床下に設置する場合、床下にスペースを要するが、エン

ジン直下に設置した場合、床下にそのようなスペースをとる必要がなくなり、車内を広く維持することが可能である。

エンジン排ガスには水分が含まれており、その水分が凝縮する場合がある。S分捕捉材上に硫酸塩が生成していると、硫酸塩が凝縮水に溶け込み、硫酸としてその後流に放出される可能性がある。この場合、配管の腐食、及び後段NO<sub>x</sub>捕捉触媒のS分による劣化等といった不具合が生じる。

S分捕捉触媒をエンジン直下に設置すると、S分捕捉触媒の温度が上昇し、凝縮水が発生しにくい。また、S分捕捉材がハニカム型の場合、エンジン直下に設置すると、ガス流通の向きが地面に対して直角になりやすいので凝縮水が発生してもS分捕捉触媒にたまりにくく、上記硫酸の発生を抑制できる。

(実施例9：Sパージ頻度見積もり)

S分捕捉材を設置してもその後段に設置されたNO<sub>x</sub>捕捉触媒に流入するS分を皆無とすることは困難である。従って本発明のS分捕捉材を設置した場合であっても、長期間経過後にはNO<sub>x</sub>捕捉触媒にS分が付着し、性能の低下が生じるので、NO<sub>x</sub>捕捉触媒に対しSパージを施す必要がある。

NO<sub>x</sub>捕捉触媒1に対し、第6表で示したSO<sub>2</sub>含有リーンモデルガスを流通させ、Sによる劣化度合いを評価した。触媒入口温度を300℃に設定し、空間速度SV=30,000/hとした。第8図に処理時間に対する活性低下度合いを示した。

この時、NO<sub>x</sub>浄化率を次式により算出した。

$$\text{NO}_x \text{ 浄化率 (\%)} = \frac{((\text{リーンに切り替え 1 分後に触媒に流入した NO}_x \text{ 量}) - (\text{リーンに切り替え 1 分後に触媒から流出した NO}_x \text{ 量}))}{(\text{リーンに切り替え 1 分後に触媒に流入した NO}_x \text{ 量})} \times 100$$

$$\text{量})) \div (\text{リーンに切り替え 1 分後に触媒に流入した } \text{NO}_x \text{ 量}) \times 100 \quad \dots (11)$$

この結果から  $\text{SO}_2$  含有リーンモデルガスを 1 h 流通させると活性が 40 % にまで低下することが分かる。活性が 40 % にまで低下すると S パージが必要となる。

300 ppm  $\text{SO}_2$  含有リーンモデルガスを 1 h 流通させると、流入する S 分は 2.4 mmol である。ここで、従来浄化装置に対するガソリン中の S 分濃度を 10 ppm、燃費を 10 km/L として見積もると、この条件は 90.6 km の走行に相当する。従って 90.6 km 走行毎に 1 回の S パージを必要とする。

ここで第 1 図に示したようなシステムにより例えば S 分捕捉材によりガス中の S 濃度を低減し、 $\text{NO}_x$  捕捉触媒 1 に流入する S 濃度を 1.5 ppm とすると同様の計算により 9060 km に一回の S パージですむことになる。上記考え方により計算した S 分捕捉材によるリーンでの S 分捕捉率と、S パージ頻度との関係を第 9 図に示した。S 分捕捉率は式 (6) により計算した。また S パージ頻度とは、S パージを行ってから次の S パージをするまでに走行する距離で表した。第 9 図より、リーンでの S 分捕捉率が 85 % を超えると、S パージ頻度が 604 km を超える。従ってこの場合、S 分捕捉材を設置しなかった場合と比較して S パージ頻度が 6 倍以上となり、S 分捕捉材の設置効果があることは明らかである。

(実施例 10 : ガス雰囲気の違いによる S 被毒評価)

$\text{NO}_x$  捕捉触媒 1 に S 分含有ガスを流通させた場合の、ガス雰囲気の違いによる S 被毒評価を行った。

$\text{NO}_x$  捕捉触媒 1 に対し、第 8 表に示すリーンガスもしくはリッチガスを 1 h 流通させた。触媒入口温度は 300 °C、空間速度  $SV=30,000$

／hとした。リーンガスの場合にはS分は $\text{SO}_2$ の形態で、リッチガス  
 の場合はS分が $\text{H}_2\text{S}$ の形態で主に存在している為、ガス雰囲気によっ  
 て異なったSの形態とした。

第 8 表

	ガス組成	
	リーン	リッチ
$\text{N}_2$	balance	balance
$\text{CO}_2$	1 0 %	1 2 %
$\text{H}_2\text{O}$	1 0 %	1 0 %
$\text{H}_2$	0	3 0 0 0 ppm
$\text{CO}$	1 0 0 0 ppm	3 . 5 %
$\text{O}_2$	5 %	3 0 0 0 ppm
$\text{C}_3\text{H}_6$	5 0 0 ppm	6 0 0 ppm
$\text{NO}$	6 0 0 ppm	1 0 0 0 ppm
$\text{SO}_2$	1 5 0 ppm	0 ppm
$\text{H}_2\text{S}$	0 ppm	1 5 0 ppm

第 1 0 図に $\text{NO}_x$ 捕捉触媒 1 に付着したS分量を示す。 $\text{SO}_2$ （リー  
 ンガス）で被毒した場合には $\text{H}_2\text{S}$ （リッチガス）で被毒した場合に比  
 べて4倍以上のS付着量がある。従ってリーンガスによるS被毒の方が、  
 被毒が進むのは明らかである。ここで第 1 図のシステムによってS分捕  
 捉材を用いた場合を考える。S分捕捉率が90%の場合、10%のS分  
 はS分捕捉材後流から流出する。リーンガス流通時のS分捕捉率が90  
 %であれば良好であることと、リーンガス中のS被毒がリッチガス中の  
 S被毒の4倍であることを考え併せると、リッチガス流通時にはS分捕  
 捉材に捕捉されるS量が流入S量に対し $(100 - 10 \times 4) \% = 60$

%以上であるようにすれば好ましいと考えられる。

(実施例 11 : S パージ)

S パージの際に、排ガス温度を上昇させる必要があるが、温度を高めすぎて S 捕捉材として用いる成分の硫酸塩の融点もしくは分解温度を超えると S 捕捉材からの S 脱離が生じてしまう。従ってなるべく低い温度で S パージをする必要がある。具体的には NO<sub>x</sub> 捕捉触媒入口温度が 500℃～700℃位になるように S パージをすることが望ましい。

第 1 図に示した構成において、S 分酸化触媒として実施例 1 と同じ Pt 添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を、S 分捕捉触媒として捕捉材 B を用いた。実施例 8 と同様の条件により、NO<sub>x</sub> 捕捉触媒 1 の活性が 40% にまで低下した後、リッチガスを流通させて NO 捕捉触媒 1 への S パージをする。ここで触媒入口温度が 300℃ の場合の活性が 40% にまで低下した NO<sub>x</sub> 捕捉触媒 1 に対して第 6 表で示したリッチガスを 10 min 間流通させた。リッチガス流通時の NO<sub>x</sub> 捕捉触媒 1 の温度は 650℃ とした。第 11 図に結果を示す。NO<sub>x</sub> 浄化率は式 (11) により求めた。リッチガスを 10 min 間流通させることにより NO<sub>x</sub> 捕捉触媒 1 の活性は S 流通前の活性にまで再生した。実施例 3 において捕捉材 B の分解が 800℃ まで生じなかったことと考え合わせると、第 1 図に示した構成において S パージ時に、S 分捕捉触媒温度を 750℃ とし、NO<sub>x</sub> 捕捉触媒 1 の温度を 650℃ に設定して S パージを行えば、S 分捕捉触媒からの S 分脱離は生じず、かつ NO<sub>x</sub> 捕捉触媒 1 の活性を再生することができるのは明らかである。

(実施例 12 : S 分捕捉材の劣化診断)

本発明の S 分捕捉材は従来のような再生を行って使用する捕捉材ではないため、長期間に渡る S 分の捕捉により捕捉能力が低下した場合には、

捕捉材そのものや、排ガス浄化装置の一部を交換する必要がある。

そこで本発明の S 分捕捉材の劣化度合いを以下の方法で見積もり、S 分捕捉材の劣化診断を行うことにより、S 分捕捉材の交換時期を表示するシステムを提供することができる。

S 分捕捉材が劣化すると、下流に設置された NO<sub>x</sub> 捕捉触媒の S 分による劣化が進行する。従って S 分捕捉材の劣化度と NO<sub>x</sub> 捕捉触媒の S 分による被毒速度とは相関がある。NO<sub>x</sub> 捕捉触媒に対し S パージを施した場合、NO<sub>x</sub> 捕捉触媒が S による被毒を大きく受けている場合は S パージによる活性の再生幅も大きい。従って S パージによる活性の再生幅から NO<sub>x</sub> 捕捉触媒の S による劣化度合いが見積もることができ、更にその結果から S 分捕捉材の劣化度合いも見積もることができる。

つまり、NO<sub>x</sub> 浄化触媒の再生後の NO<sub>x</sub> 浄化率と再生前の NO<sub>x</sub> 浄化率とを測定し、これらの浄化率の差が一定値以上となった場合、または比が所定の値となった場合に、交換を示唆する表示を行う S 分捕捉材の劣化診断装置、及び交換支持システムを提供することが可能である。

また、上記交換を容易にすべく、捕捉材そのものや、排ガス浄化装置の一部を取り外し可能な構成としておくことが有効である。

このシステムを備えることにより、適切な時期に S 分捕捉材を交換可能であり、本発明の S 分捕捉材を備えた排ガス浄化装置は浄化効果を有効に発揮しつつ長期間使用することが可能となる。

#### （実施例 13：内燃機関の構成図）

第 12 図は本発明の排ガス浄化装置を備えた内燃機関の一実施態様を示す全体構成図である。本発明の浄化装置はリーンバーン可能なエンジン 99、エアフローセンサー 2、スロットバルブ 3 等を擁する吸気系、酸素濃度センサー（又は A/F センサー）7、NO<sub>x</sub> 捕捉触媒入口ガス

温度センサー 8, S 分捕捉材入口ガス温度センサー 9, S 分捕捉材温度センサー 10, S 分捕捉材 12, NO<sub>x</sub> 捕捉触媒 13, S 分酸化触媒 14, S 分酸化触媒温度センサー 15, S 分酸化触媒入口温度センサー 16、等を擁する排気系及び制御ユニット (ECU) 11 等から構成される。ECU は入出インターフェイスとしての I/O, LSI, 演算処理装置 MPU, 多数の制御プログラムを記憶させた記憶装置 RAM 及び ROM, タイマーカウンタ等により構成される。

以上の排気浄化装置は以下のように機能する。エンジンへの吸入空気はエアクリナー 1 によりろ過された後エアフローセンサー 2 により計量され、スロットバルブ 3 を経て、さらにインジェクター 5 から燃料噴射を受け混合気としてエンジン 99 に供給される。エアフローセンサー信号その他のセンサー信号は ECU (Engine Control Unit) へ入力される。

ECU では内燃機関の運転状態及び排ガス浄化触媒の状態を評価して運転空燃比を決定し、インジェクター 5 の噴射時間等を制御して混合気の燃料濃度を所定値に設定する。シリンダーに吸入された混合気は ECU 11 からの信号で制御される点火プラグ 6 により着火され燃焼する。燃焼排ガスは排気浄化系に導かれる。排気浄化系にはリーンバーン対応排ガス浄化触媒 13 が設けられ、ストイキ運転時にはその三元触媒機能により排ガス中の NO<sub>x</sub>, HC, CO を浄化し、また、リーン運転時には NO<sub>x</sub> 捕捉能により NO<sub>x</sub> を浄化すると同時に併せ持つ燃焼機能により、HC, CO を浄化する。さらに排ガス中に SO<sub>x</sub> が存在する場合は S 分酸化触媒にて S 分を酸化させ、その後 S 分捕捉材にて排ガス中の S 分の殆どを除去した後、触媒 13 へ排ガスを流入させる。この場合、微量ながら触媒 13 への SO<sub>x</sub> 被毒が生じる場合がある。さらに ECU の判定

及び制御信号により、リーン運転時には排ガス浄化触媒の $\text{NO}_x$ 浄化能力を常時判定して、 $\text{NO}_x$ 浄化能力が低下した場合燃焼の空燃比等をリッチ側にシフトして触媒の $\text{NO}_x$ 捕捉能を回復させる。また同様にECUの判定及び制御信号により、 $\text{SO}_x$ の被毒により触媒13の $\text{NO}_x$ 浄化能力が低下したと判定された場合、空燃比等をリッチ側にシフトし更に触媒13の温度を所定温度に上げることで触媒13からS分の脱離をさせる。

以上の操作により本装置を用いることでリーン運転，ストイキ（含むリッチ）運転の全てのエンジン燃焼条件下における排ガスを効果的に浄化することができる。



### 請 求 の 範 囲

1. 内燃機関の排ガス流路に設置され、 $\text{NO}_x$ 浄化触媒を有する内燃機関の排ガス浄化装置であって、

該 $\text{NO}_x$ 浄化触媒の前段にS分を捕捉可能なS分捕捉材を有し、

該S分捕捉材の前段にS分を酸化させる触媒を有し、

該S分捕捉材は、捕捉したS分を内燃機関の運転条件で脱離させないものであること

を特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

2. 空燃比がリーンの排ガスと空燃比がリッチ或いはストイキの排ガスとが流入する内燃機関排ガス流路に、空燃比がリーンの時には排ガス中の $\text{NO}_x$ を捕捉する働きを有する $\text{NO}_x$ 浄化触媒と、該 $\text{NO}_x$ 浄化触媒の前段に排ガス中のS分を捕捉する働きを有するS分捕捉材と、該S分捕捉材の前段に排ガス中のS分を酸化させる触媒を備えた内燃機関排ガス浄化装置において、

該S分捕捉材は、1.5 mol の該S分捕捉材に対し、S分捕捉材入口温度を $300^\circ\text{C}$ に設定して空間速度 $30,000/\text{h}$ の $150\text{ ppm SO}_2 - 5\% \text{ O}_2 - \text{N}_2$ ガスを1 h 流通させる捕捉試験において捕捉されるS量が流入S量に対し85%以上であり、

該S分捕捉材は、上記の捕捉試験後に該S分捕捉材に空間速度 $30,000/\text{h}$ の $3000\text{ ppm H}_2 - 600\text{ ppm C}_3\text{H}_6 - 3000\text{ ppm O}_2 - 3.5\% \text{ CO} - \text{N}_2$ ガスを流通させ、該S分捕捉材入口温度を $250^\circ\text{C}$ から $750^\circ\text{C}$ まで $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で上昇させる放出試験において放出されるS量が該S分捕捉材に捕捉されたS量に対し5%以下である、

S分捕捉材を搭載したことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

3. 空燃比がリーンの排ガスと空燃比がリッチ或いはストイキの排ガス

とが流入する内燃機関排ガス流路に、空燃比がリーンの時には排ガス中の $\text{NO}_x$ を捕捉する働きを有する $\text{NO}_x$ 浄化触媒と、該 $\text{NO}_x$ 浄化触媒の前段に排ガス中のS分を捕捉する働きを有するS分捕捉材と、該S分捕捉材の前段に排ガス中のS分を酸化させる触媒を備えた内燃機関排ガス浄化装置において、

前記S分捕捉材の温度を $300^\circ\text{C}$ に設定して空間速度 $30,000/\text{h}$ の $150\text{ ppmH}_2\text{S}-0.5\%\text{O}_2-\text{N}_2$ ガスを $1\text{ h}$ 流通させた場合に、該S分捕捉材に捕捉されるS量が流入S量に対し $60\%$ 以上であることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

4. 内燃機関の排ガス流路に設置され、 $\text{NO}_x$ を捕捉可能な $\text{NO}_x$ 浄化触媒を有する内燃機関の排ガス浄化装置であって、

該 $\text{NO}_x$ 浄化触媒の前段にS分を捕捉可能なS分捕捉材を有し、

該S分捕捉材の前段にS分を酸化させる触媒を有し、

該S分捕捉材は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の少なくともいずれかを含み、かつ、Pt, Pd, Rhの合計含有量がS分捕捉材全量に対し $0.4\text{ wt}\%$ 以下であることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

5. 請求項1ないし4のいずれかにおいて、前記S分捕捉材に含まれる成分の硫酸塩の融点もしくは分解温度が $750^\circ\text{C}$ 以上であることを特徴とする内燃機関排ガス浄化装置。

6. 請求項1ないし5のいずれかに記載された内燃機関排ガス浄化装置であって、前記S分捕捉材はエンジン直下に設置されていることを特徴とする内燃機関排ガス浄化装置。

7. 請求項1に記載された内燃機関の排ガス浄化装置において、前記 $\text{NO}_x$ 浄化触媒の排ガス上流側にフィルターを設置し、該フィルターの

上流側の面には排ガス中のS分を酸化させる触媒を備え、下流側の面にはS分捕捉材を備えたことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

8. 請求項1ないし5のいずれかに記載された内燃機関の排ガス浄化装置であって、

前記 $\text{NO}_x$ 浄化触媒の前段にフィルターが設置されており、

前記S分捕捉材は一のフィルターの一部に形成されており、前記 $\text{SO}_x$ 酸化触媒は前記フィルターの他の一部に形成されていることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

9. 請求項4記載の内燃機関の排ガス浄化装置であって、

前記S分捕捉材に含まれるアルカリ金属及びアルカリ土類金属は、  
(アルカリ金属のモル数 $\div 2$  + アルカリ土類金属のモル数)が1 mol 以上4 mol 以下であることを特徴とする排ガス浄化装置。

10. 請求項1ないし8のいずれかに記載の内燃機関の排ガス浄化装置であって、

前記S分を酸化させる触媒はPt, Pd, Rhの少なくともいずれかを含有することを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

11. 請求項1ないし10のいずれかに記載の内燃機関の排ガス浄化装置であって、

前記 $\text{NO}_x$ 浄化触媒は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のいずれかと、貴金属のいずれかを含有し、排気空燃比リーン条件下で $\text{SO}_x$ を捕捉する性質を有するものであって、排気空燃比ストイキ又はリッチで触媒の温度を500℃以上とすることにより $\text{SO}_x$ を脱離させる触媒であることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

12. 請求項1ないし11のいずれかに記載された内燃機関の排ガス浄化装置であって、

前記 S 分捕捉材の交換が可能な内燃機関の排ガス浄化装置。

13. 排ガス中の S 分を捕捉する硫黄捕捉成分を有する S 分捕捉材であって、1.5 mol の S 分捕捉材に対して、S 分捕捉材入口温度を 300℃ に設定して空間速度 30,000 / h の 150 ppm SO<sub>3</sub> - 5% O<sub>2</sub> - N<sub>2</sub> ガスを 1 h 流通させた場合に、該 S 分捕捉材に捕捉される S 量が流入 S 量に対し 85% 以上であり、さらにその後空間速度 30,000 / h の 3000 ppm H<sub>2</sub> - 600 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> - 3000 ppm O<sub>2</sub> - 3.5% CO - N<sub>2</sub> ガスを該 S 分捕捉材に流通させながら該 S 分捕捉材入口温度を 250℃ から 750℃ まで 10℃ / min で上昇させた場合に、該 S 分捕捉材から放出される S 量が該 S 分捕捉材に捕捉された S 量に対し 5% 以下である S 分捕捉材。

14. 請求項 13 において、硫黄捕捉成分としてアルカリ金属、アルカリ土類金属、Ce, Al, Y, La, Ni から選ばれた少なくとも 1 種を含むことを特徴とする S 分捕捉材。

15. 排ガス中の硫黄を含有するガス成分を捕捉する S 分捕捉材であって、ハニカム構造を有するコーージェライト製または金属製の基体と、多孔質担体と、該多孔質担体に担持された硫黄捕捉成分よりなり、該硫黄捕捉成分は金属元素換算で、含有されているアルカリ金属及びアルカリ土類金属は (アルカリ金属のモル数 / 2 + アルカリ土類金属のモル数) が 1 mol 以上 4 mol 以下であり、かつ Pt, Pd, Rh の合計含有量が S 分捕捉材全量に対し 0.4 wt% 以下であることを特徴とする S 分捕捉材。

16. 内燃機関の排ガス浄化方法であって、

請求項 13 ないし 15 のいずれかに記載された S 分捕捉材を用いたことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化方法。

17. 内燃機関の排ガス浄化方法であって、  
排ガス中のS分を硫黄酸化触媒で酸化し、  
排ガス中の酸化されたS分をS分捕捉材で捕捉し蓄積し、  
排ガス中のNO<sub>x</sub>をNO<sub>x</sub>浄化触媒により浄化すること、  
を特徴とする内燃機関の排ガス浄化方法。

18. 請求項16または17に記載された排ガス浄化方法であって、  
NO<sub>x</sub>浄化触媒のS分脱離行程を有し、  
該S分脱離行程は、排ガスの排気空燃比をストイキまたはリッチとし、  
NO<sub>x</sub>浄化触媒の温度を500℃以上とする行程であることを特徴とする  
内燃機関の排ガス浄化方法。

19. NO<sub>x</sub>を捕捉可能なNO<sub>x</sub>浄化触媒と、該NO<sub>x</sub>浄化触媒の前段  
に設置されたS分を捕捉可能なS分捕捉材と、該S分捕捉材の前段に設  
置されたS分を酸化させる触媒とを有する内燃機関の排ガス浄化装置の  
S分捕捉材の劣化診断方法であって、

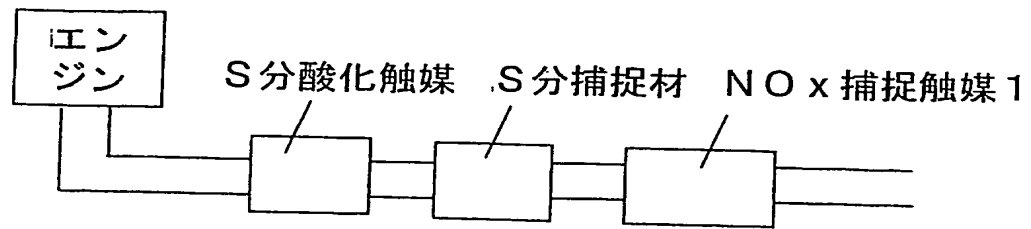
前記NO<sub>x</sub>浄化触媒のS分脱離行程後のNO<sub>x</sub>浄化率と、S分脱離行  
程前のNO<sub>x</sub>浄化率とを測定し、上記浄化率の差又は比によりS分捕捉  
材の劣化度を診断するS分捕捉材の劣化診断方法。

20. NO<sub>x</sub>を捕捉可能なNO<sub>x</sub>浄化触媒と、該NO<sub>x</sub>浄化触媒の前段  
に設置されたS分を捕捉可能なS分捕捉材と、該S分捕捉材の前段に設  
置されたS分を酸化させる触媒とを有する内燃機関の排ガス浄化装置の  
該S分捕捉材の劣化度を診断する劣化診断システムであって、

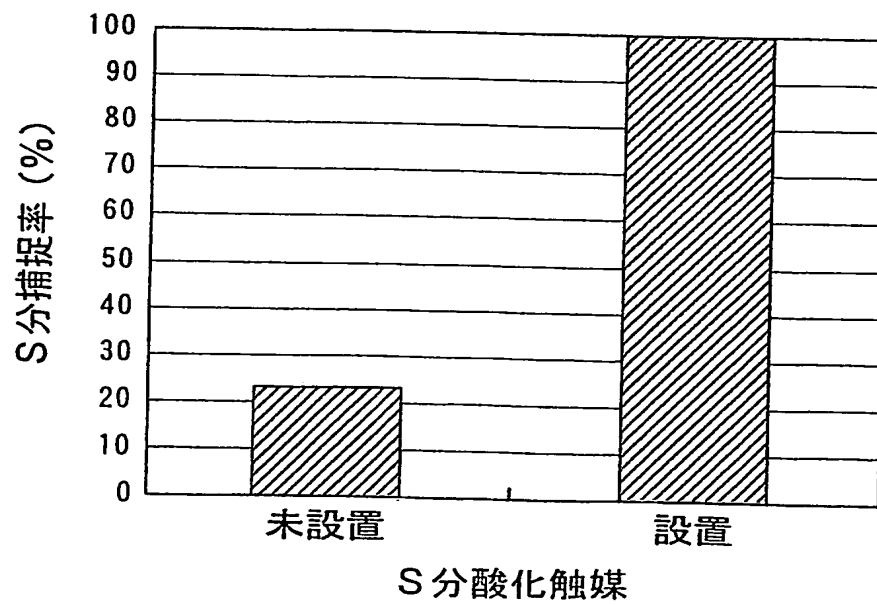
前記NO<sub>x</sub>浄化触媒のS分脱離行程ごとに請求項19に記載された劣  
化診断方法によりS分捕捉材の劣化度を診断し、

所定の劣化度となった場合にS分捕捉材の交換を表示することを特徴  
とするS分捕捉材の劣化診断システム。

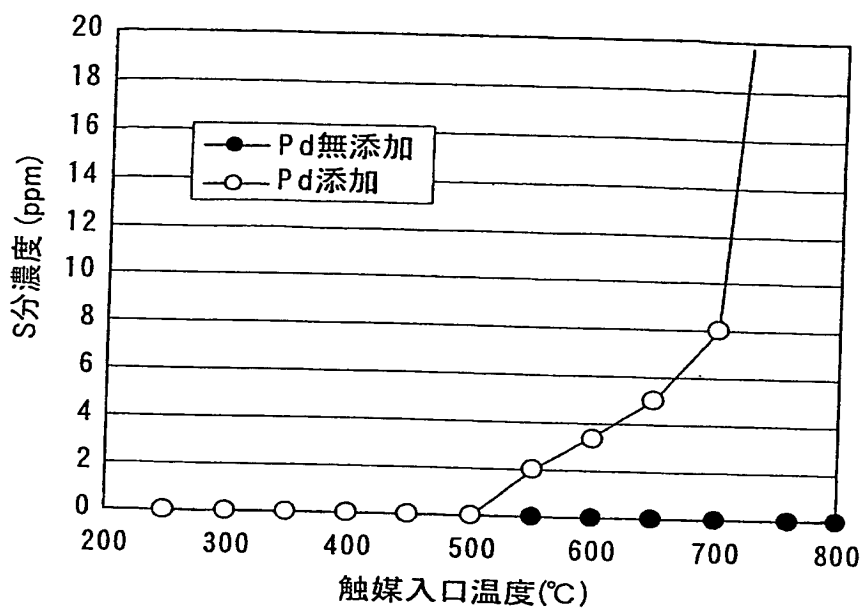
第 1 図



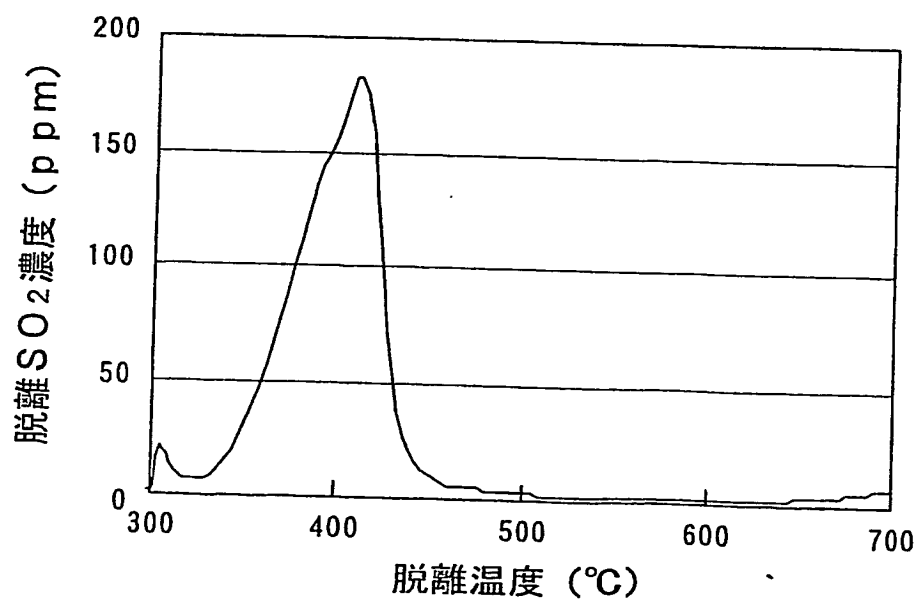
第 2 図



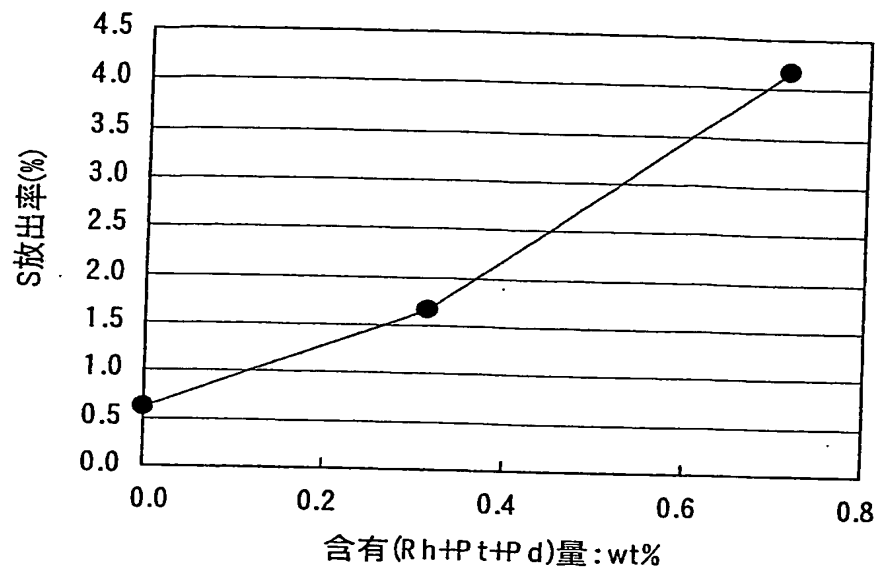
第3図



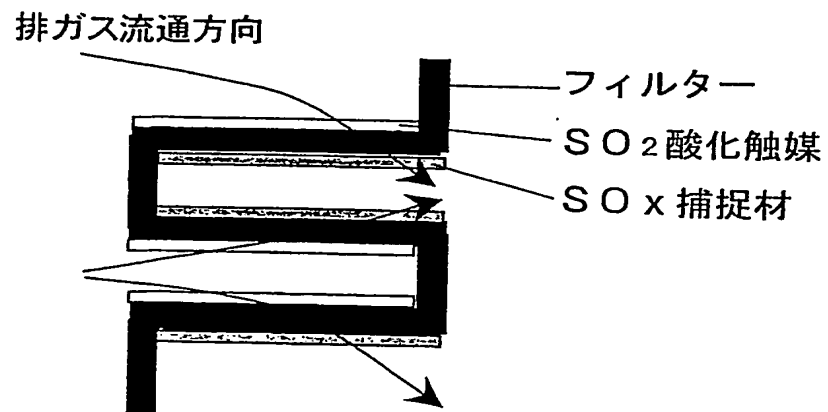
第4図



第5図

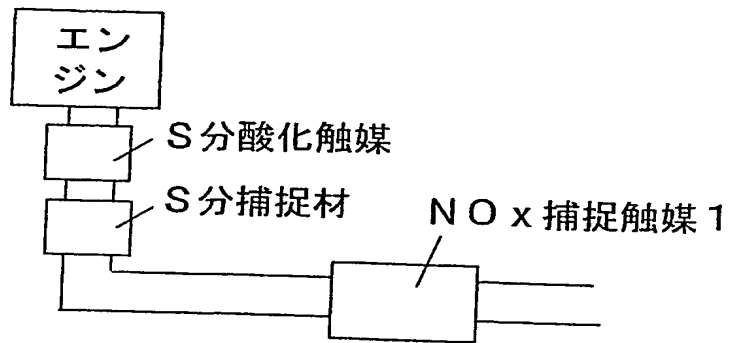


第6図

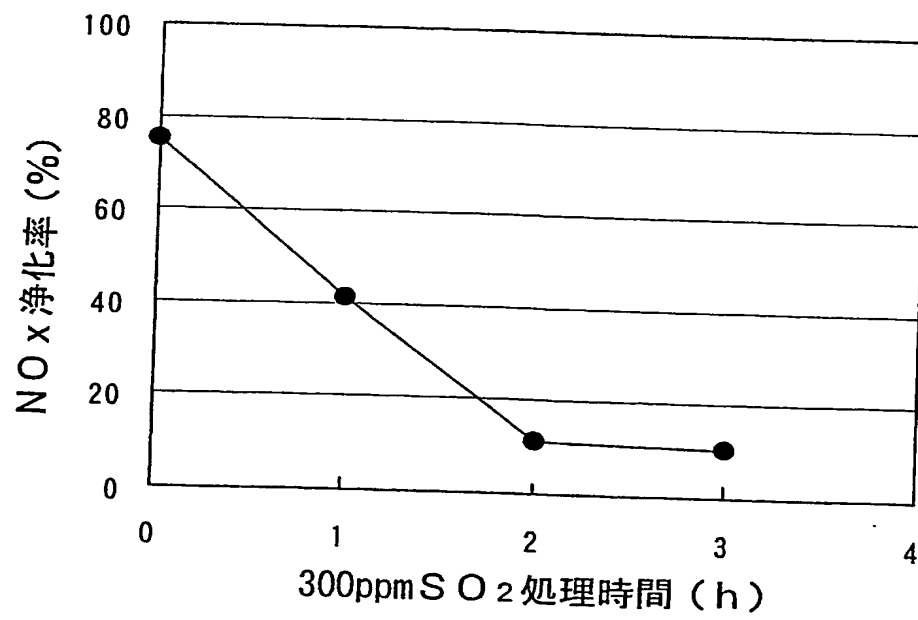




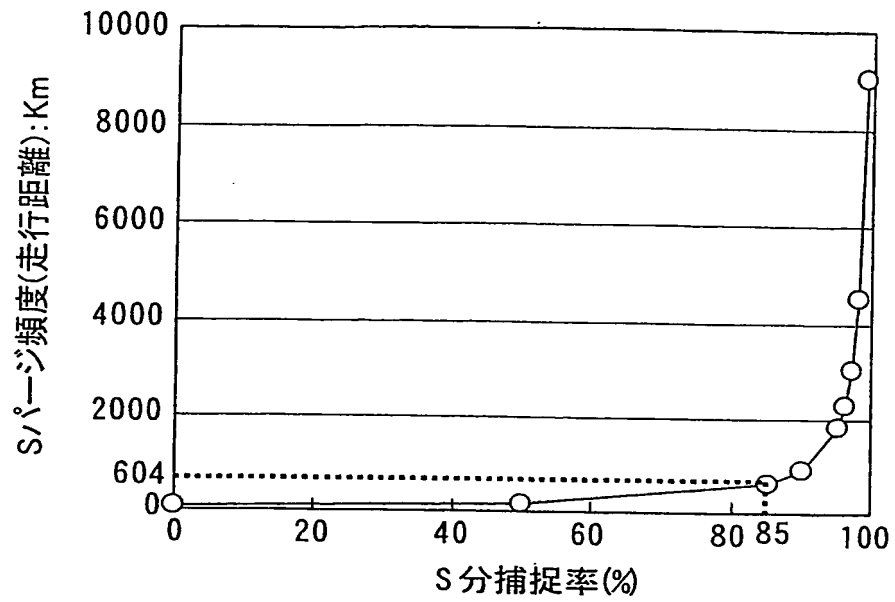
第7図



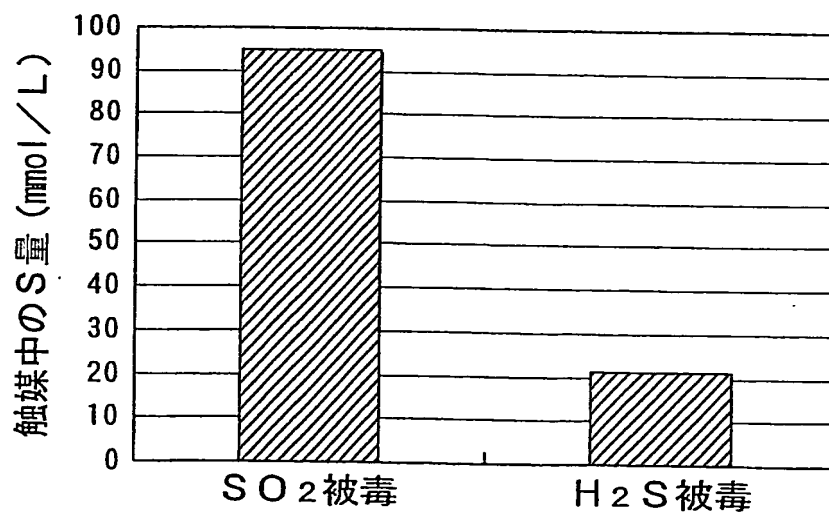
第8図



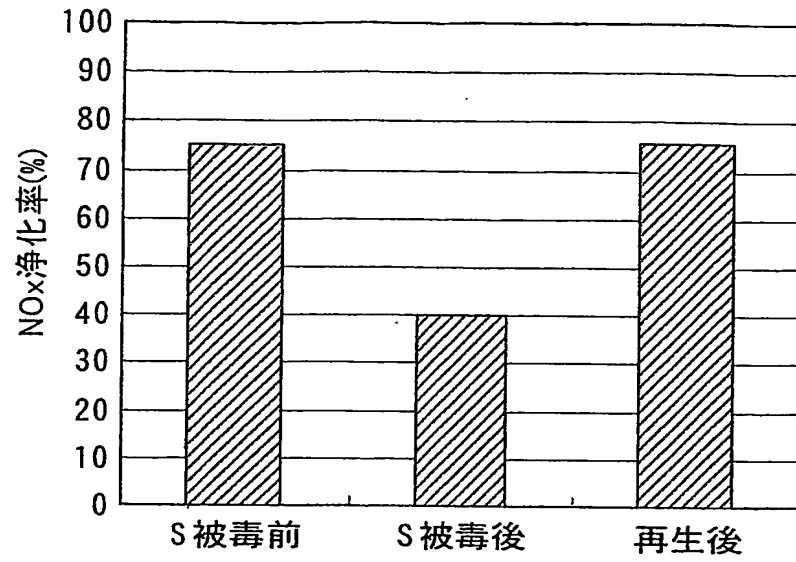
第 9 図



第 10 図



第 1 1 図



第 1 2 図

